

A5

**5/5/1 (Item 1 from file: 351)**

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011859115 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-276025/199825

XRAM Acc No: C98-086080

**Corrosion control method for nuclear power plant - involves isolating titanium oxide from titanium oxide raw material solution after which it is made to adhere to interior surface of nuclear power plant**

Patent Assignee: ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND (ISHI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10090482	A	19980410	JP 96248385	A	19960919	199825 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96248385 A 19960919

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10090482	A	6	G21D-001/00	

Abstract (Basic): JP 10090482 A

The method involves producing a process liquid by diluting TiO2 raw material solution. TiO2 is isolated in a high temperature and high voltage environment. The isolated TiO2 is made to adhere to the interior surface of a nuclear power plant which is in contact with nuclear reactor cooling water.

ADVANTAGE - The method reduces labour required and maintains anti-corrosion property of reactor pressure vessel and piping for long time.

Dwg.1/3

Title Terms: CORROSION; CONTROL; METHOD; NUCLEAR; POWER; PLANT; ISOLATE; TITANIUM; OXIDE; TITANIUM; OXIDE; RAW; MATERIAL; SOLUTION; AFTER; MADE; ADHERE; INTERIOR; SURFACE; NUCLEAR; POWER; PLANT

Derwent Class: K05; M14

International Patent Class (Main): G21D-001/00

International Patent Class (Additional): C23F-011/00; C23F-011/18; C23F-015/00

File Segment: CPI

**5/5/2 (Item 1 from file: 347)**

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO &amp; JAPIO. All rts. reserv.

05807382 \*\*Image available\*\*

CORROSION PREVENTION METHOD FOR REACTOR POWER PLANT INTERNAL STRUCTURE

PUB. NO.: 10-090482 A]

PUBLISHED: April 10, 1998 (19980410)

INVENTOR(s): KUBOTA NOBUHIKO

AYABE TSUNEO

APPLICANT(s): ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD [000009] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 08-248385 [JP 96248385]

FILED: September 19, 1996 (19960919)

INTL CLASS: [6] G21D-001/00; C23F-011/00; C23F-011/18; C23F-015/00

JAPIO CLASS: 23.1 (ATOMIC POWER -- General); 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD:R115 (X-RAY APPLICATIONS)

## ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable controlling easy long term corrosion prevention for wide range of materials by contacting processing liquid

diluted  $\text{TiO}(\text{sub } 2)$  stock solution with water to internal structure in high temperature and high pressure atmosphere and sticking the crystallized  $\text{TiO}(\text{sub } 2)$  on the structure surface.

SOLUTION: Internal structure X in contact state with processing liquid in high temperature and high pressure atmosphere where  $\text{TiO}(\text{sub } 2)$  stock solution is separated by hydrolysis, which sticks on the internal structure X in crystallized state. The sticking region of  $\text{TiO}(\text{sub } 2)$  that is, the region of surface given corrosion prevention on the internal structure X is contacted in principle to the processing liquid and is whole region of the high temperature and high pressure atmosphere. The objects are the inner surface of reactor pressure vessel 1, fuel rods and their support structure, other structure arranged inside the reactor pressure vessel, piping system connected to the reactor pressure vessel 1 and the components arranged in the piping system. After forming crystal film, the stock solution is replaced by reactor cooling water before initiation of reactor operation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-90482

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 2 1 D 1/00

G 2 1 D 1/00

W

C 2 3 F 11/00

C 2 3 F 11/00

F

11/18

11/18

15/00

15/00

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-248385

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月19日

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 久保田 伸彦

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 綾部 統夫

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

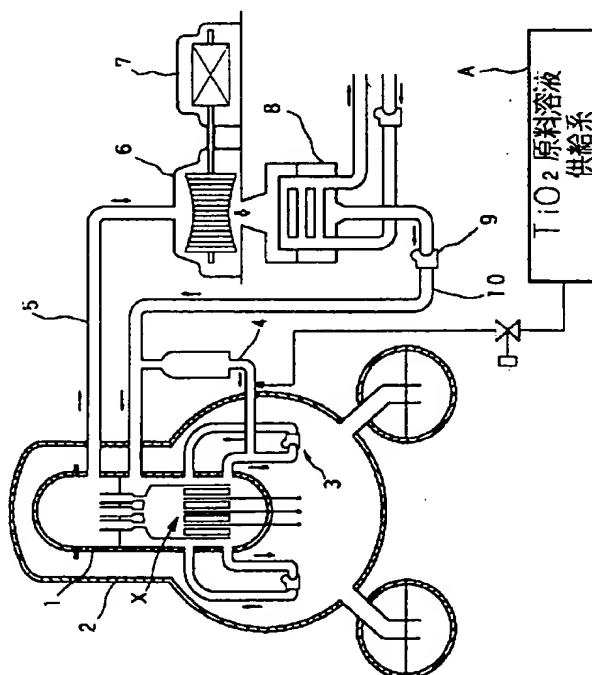
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 原子力発電プラント内部構造物の防食方法

(57) 【要約】

【課題】 広範囲な構造物に対する適用性を高め、防食処理時の労力を低減するとともに、防食効果の管理を容易にし、防食効果を長期間保持する。

【解決手段】  $TiO_2$  原料溶液を水で希釈した状態の処理液を作成し、該処理液を内部構造物に接触させるとともに、内部構造物の周囲の環境を必要に応じて高温高圧雰囲気として  $TiO_2$  の分離を促進させ、 $TiO_2$  を内部構造物の表面に付着させることにより防食性を付与する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子炉冷却水と接触する内部構造物の防食性を向上させる方法であって、 $TiO_2$  原料溶液を水で希釈した状態の処理液を作成し、該処理液を内部構造物に接触させた状態で $TiO_2$  を分離させ、分離した $TiO_2$  を内部構造物の表面に付着させることにより防食性を付与することを特徴とする原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

【請求項2】 内部構造物の周囲の環境を高温高压雰囲気として $TiO_2$  の分離を促進させることを特徴とする請求項1記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

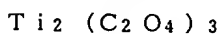
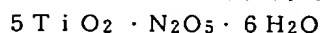
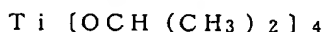
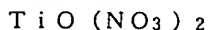
【請求項3】 原子炉から生じる放射線や可視光線等による光電極反応により、 $TiO_2$  を付着させた内部構造物の表面に防食性を生じさせることを特徴とする請求項1または2記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

【請求項4】  $TiO_2$  原料溶液を、原子炉の運転開始前に原子炉冷却水と置換することを特徴とする請求項1、2または3記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

【請求項5】 原子炉压力容器に接続される原子炉再循環系や給水系中に熱発生源を配して高温水を生成し、該高温水を循環させることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

【請求項6】 高温雰囲気、原子炉運転時の温度条件またはその条件を下回るように設定することを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

【請求項7】  $TiO_2$  原料溶液が、



の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

【請求項8】 複数種類の $TiO_2$  原料溶液を、時間をあけて切り替えて使用することを特徴とする請求項7記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

【請求項9】 防食性付与処理対象物が、原子炉压力容器の内部に配される内部構造物、原子炉压力容器に接続される配管系、及び配管系に配される機器類等とされることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の原子力発電プラント内部構造物の防食方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原子力発電プラント内部構造物の防食方法に係り、特に、原子炉の運転開始前や定期検査時に適用して有用なものである。

【0002】

【従来の技術】水を冷却材としている軽水炉では、原子炉压力容器の内部構造物や原子炉冷却水に接触する配管系の大部分が、高温高压状態の環境で使用されるため、構成材料の品質管理について格別な配慮が必要である。

【0003】原子炉関連構造材の防食に関連する技術として、特開平07-012056号公報「原子炉構造材及びその防食方法」が提案されている。該技術では、放射線の照射雰囲気に晒される構造材の表面に、チタン酸化物半導体層を一体に配する技術を適用し、還元雰囲気中で構造材の表面にチタン酸化物の粉末溶射を行なうことにより、酸素欠損構造を有するチタン酸化物半導体層を一体に形成するようにしている。

【0004】また、特開昭61-199073号公報「原子炉再循環系配管の不働態化処理方法」には、ジュール熱により再循環系配管内の通水の温度を不働態化処理温度まで上昇させるとともに飽和圧力以上に保持して、不働態化被膜を形成する技術が紹介されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の技術は、いずれも原子炉内部構造物等に、腐食性を付与する作業効率が優れているとはいえない。つまり、チタン酸化物の粉末溶射を行なう技術であると、限定された箇所に集中的に防食処理をすることができものの、広範囲な構造物に対して適用する場合の労力が大きくなり易く、ジュール熱の利用等により不働態化被膜を形成する技術であると、原子炉压力容器や配管内部等に防食処理をすることが可能であるが、ステンレス鋼等の限られた材料にのみ有効になり、かつ処理が長時間に及ぶものとなる。

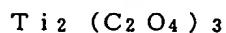
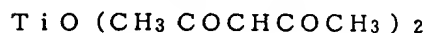
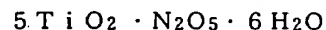
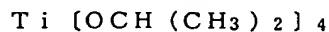
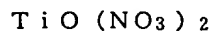
【0006】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、以下の目的を達成するものである。

- ①広範囲な構造物に対しての適用性を高めること。
- ②防食処理時の労力を低減すること。
- ③広範囲の材料に対する防食効果を得ること。
- ④防食効果の管理を容易にすること。
- ⑤防食効果を長期間保持すること。

【0007】

【課題を解決するための手段】原子炉冷却水と接触する内部構造物の防食性を向上させる技術であり、 $TiO_2$  原料溶液を水で希釈した状態の処理液を作成し、処理液を内部構造物に接触させるとともに、内部構造物の周囲の環境を望ましくは高温高压雰囲気として、 $TiO_2$  の分離を促進させ、結晶化した $TiO_2$  を内部構造物の表面に付着させることにより防食性を付与する。 $TiO_2$  原料溶液は、原子炉の運転開始前に原子炉冷却水と置換される。内部構造物の表面に付着した $TiO_2$  は、原子

炉から生じる放射線や可視光線等による光電極反応により防食性を発揮する。高温雰囲気とする手段として、原子炉再循環系や給水系中に熱発生源を配して高温水を生成し、高温水を循環させる技術が採用され、高温雰囲気は、原子炉運転時の温度条件またはその条件を下回るように設定される。高温条件として、例えば100～288℃、高圧条件として、例えば50～80kgf/cm<sup>2</sup> 処理時間条件として、24～48時間が選択される。TiO<sub>2</sub> 原料溶液としては、例えば以下のものが採用される。



複数種類のTiO<sub>2</sub> 原料溶液を、時間をあけて切り替えて使用する技術も採用される。内部構造物が金属である場合は、ステンレス鋼、鉄系金属、ニッケル基合金等に対して適用され、被処理表面は、不純物を除去した状態とされとともに、必要に応じてサンドブラスト処理等を施しておくことが有効である。構造物が非金属である場合であっても、SiO<sub>2</sub> 等の酸化物表面に適用される。防食性付与処理範囲及び対象物は、原子炉圧力容器の内部に配される内部構造物や、原子炉圧力容器に接続される配管系、及び配管系に配される機器類等とされる。

【0008】

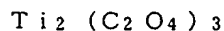
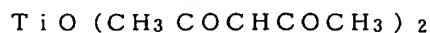
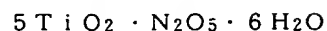
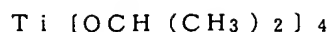
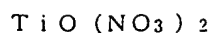
【発明の実施の形態】以下、本発明に係る原子力発電プラント内部構造物の防食方法の実施形態について、図1及び図2に基づいて説明する。

【0009】図1は、沸騰水型原子力発電プラントに対して、防食処理を行なう際の配管接続状況を示し、図2は、加圧水型原子力発電プラントに対して、防食処理を行なう際の配管接続状況を示している。

【0010】図1にあって、符号1は原子炉圧力容器（原子炉）、2は原子炉格納容器、3は再循環系、4は浄化装置、5は主蒸気配管、6はタービン、7は発電機、8は復水器、9は給水ポンプ、10は給水配管、AはTiO<sub>2</sub> 原料溶液供給系、Xは内部構造物を示している。また、図2にあって、11は加圧器、12は蒸気発生器、13は一次系蒸気配管、14は二次系蒸気配管を示している。

【0011】図1の第1実施形態及び図2の第2実施形態とも、TiO<sub>2</sub> 原料溶液供給系Aが、例えば浄化装置4に接続され、TiO<sub>2</sub> 原料溶液を必要量供給して、例えば純水で希釈した状態の処理液を作成するとともに、該処理液を防食性処理対象の内部構造物Xに接触させた状況下を形成するようにしている。

【0012】前記TiO<sub>2</sub> 原料溶液としては、例えば以下のものが採用される。



【0013】上述処理液は、例えばTiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を、所定量原子炉冷却水に添加することにより作成されるが、内部構造物Xの周囲の環境を高温高圧雰囲気とする手段として、再循環系3や給水系中に補助ヒーター等の熱発生源を配し、循環水（原子炉冷却水）を加熱して高温水を生成する方法と、循環系に高圧水または高圧気体を起こり込んで内部圧力を高める方法とが併用される。高温高圧雰囲気を採用する場合には、原子炉運転時の高温高圧環境に準じた条件、またはその条件を下回るように設定される。

【0014】処理液と接触状態の内部構造物Xが、高温高圧雰囲気環境におかれると、TiO<sub>2</sub> 原料溶液が加水分解を生じて、TiO<sub>2</sub> の分離が促進された状態となり、分離したTiO<sub>2</sub> が内部構造物Xの表面に結晶化した状態で付着する。TiO<sub>2</sub> を付着させる範囲、つまり内部構造物Xの防食性付与表面の範囲は、原則的に処理液と接触しており、かつ高温高圧雰囲気環境を保持している部分の全域となり、原子炉圧力容器1の内表面、燃料棒及びその支持構造物、原子炉圧力容器1の内部に配されるその他の構造物、原子炉圧力容器1に接続される配管系、及び配管系に配される機器類等が対象物となる。内部構造物Xが金属である場合は、ステンレス鋼、鉄系金属、ニッケル基合金等に対して適用され、構造物が非金属である場合であっても、SiO<sub>2</sub> 等の酸化物表面に対しても適用可能である。

【0015】所望量のTiO<sub>2</sub> の結晶膜を形成した後、TiO<sub>2</sub> 原料溶液が抜き取られて、原子炉圧力容器1や内部構造物Xに付着したTiO<sub>2</sub> 原料溶液の除去及び洗浄が行なわれ、原子炉の運転開始前（または原子炉の再運転前）に原子炉冷却水と置換される。

【0016】このような処理を施した内部構造物Xであると、原子炉を運転状態にした場合に、炉心から発生する大量の放射線やチェレンコフ放射光により内部構造物Xが照射されるとともに、放射線やチェレンコフ放射光が内部構造物Xの表面で反射して各部に広がるため、TiO<sub>2</sub> の部分に光電極反応である非消耗型のアノード反応が各部で生じて、内部構造物Xの表面またはその近傍の腐食電位を下げ、金属が腐食され難い条件、防食効果が出現すると期待される。

【0017】

【実施例】内部構造物Xの表面へのTiO<sub>2</sub> の付着状況を評価するため、下記条件でサンプルを作製し、X線回折パターンによる分析を行なった。

原料：TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.01～1%の水溶液でpHが4.0～5.0)

温度：250～270℃

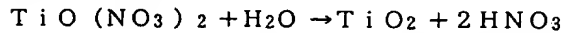
圧力：50～80kgf/cm<sup>2</sup>

時間：36時間

基材：ステンレス鋼（SUS304）

ただし、基材にあつては、表面をサンドブラスト処理したものを使用した。

【0018】分析結果を図3に示す。図3の結果から、上記サンプルのX線チャートは、比較対象のルチル型酸化チタンのものとほぼ一致しており、TiO<sub>2</sub>の結晶化及び付着作用が円滑に行なわれていることが明らかである。TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を使用した場合、下記の加水分解によってTiO<sub>2</sub>の結晶成長が起こり、付着に至るものと考えられる。



【0019】結晶化によるTiO<sub>2</sub>の付着程度は、付着条件に影響されるが、その場合にあつても、高温条件として、例えば100～288℃、高圧条件として、例えば50～80kgf/cm<sup>2</sup>、処理時間条件として、24～48時間を選択することが好適である。上述のサンプルの場合には、それぞれの作製条件下で好結果が得られた。

【0020】なお、上述のサンプルにあつては、TiO<sub>2</sub>の付着付着性を向上させるための前処理として、ショットブラスト処理を実施し、内部構造物Xの表面を1μm程度研削して、酸化皮膜や不働態化皮膜を除去するようにしたが、TiO<sub>2</sub>の結晶化を観察した結果、ショットブラスト処理を省略し得るとの示唆を得た。

【0021】

【発明の効果】本発明に係る原子力発電プラント内部構造物の防食方法を適用することにより、以下の効果が得られる。

(1) 処理液を必要に応じて高温高圧雰囲気で接触させた状態で、TiO<sub>2</sub>を処理表面に付着させるものであるから、処理液と接触している広範囲な構造物、配管内面、機器等に適用することができる。

(2) 処理液を原子炉压力容器や配管の内部に充填するものであるため、従来技術例と比較して、防食処理の

労力を著しく低減することができる。

(3) TiO<sub>2</sub>の光電極反応を利用するものであるため、金属種類等の材料の制限が少なく、実用性を拡大することができる。

(4) 高温高圧環境や処理液の濃度により処理条件が設定されるため、処理作業性を高め得るとともに、防食効果の管理を行なうことができる。

(5) 内部構造物等の表面にTiO<sub>2</sub>を付着させるものであるために、防食効果を長期間維持することができる。

(6) 処理液の接触部分に対して防食効果が発揮されるため、狭隙部や隙間等の細部にまで、材料表面に対して防食性を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る原子力発電プラント内部構造物の防食方法の第1実施形態を示す結線図である。

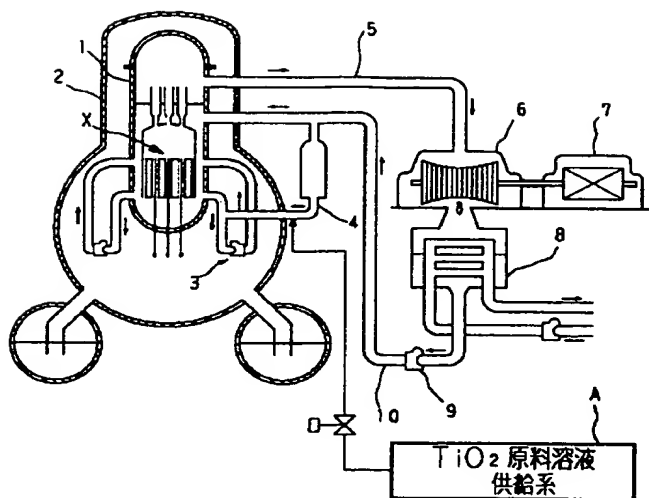
【図2】 本発明に係る原子力発電プラント内部構造物の防食方法の第2実施形態を示す結線図である。

【図3】 実施例における回析度と反射強度との関係曲線図である。

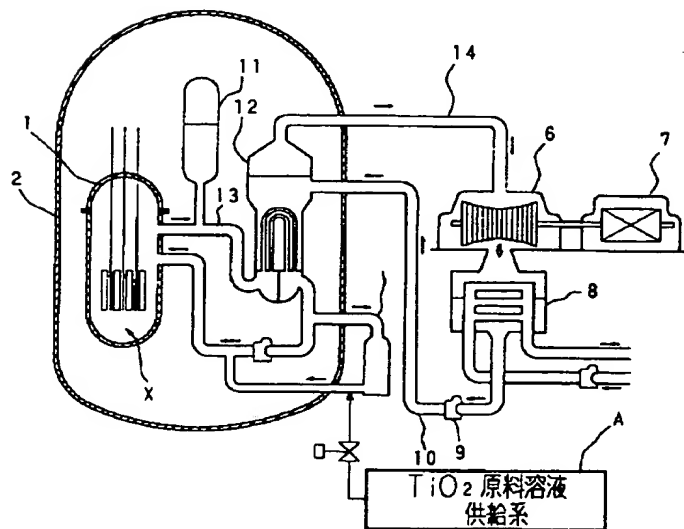
【符号の説明】

- 1 原子炉压力容器（原子炉）
- 2 原子炉格納容器
- 3 再循環系
- 4 浄化装置
- 5 主蒸気配管
- 6 タービン
- 7 発電機
- 8 復水器
- 9 給水ポンプ
- 10 給水配管
- 11 加圧器
- 12 蒸気発生器
- 13 一次系蒸気配管
- 14 二次系蒸気配管
- A TiO<sub>2</sub>原料溶液供給系
- X 内部構造物

【図1】



【図2】



【図3】

